

目 录

中文摘要	1
英文摘要	2
第一章 综述	3
第一节 引言	3
第二节 晶须补强增韧的机理和条件	4
第三节 晶须补强增韧陶瓷的现状	12
第四节 工艺原理	14
第五节 性能检测	23
第二章 实验原料和设备	28
第三章 实验方法与结果分析	31
第一节 实验流程	31
第二节 实验结果与讨论	38
第四章 结论	56
参考文献	57
致谢	59

SiC_w晶须补强CMAS玻璃陶瓷基复合材料的制备

摘要

本论文研究的是如何制备可控定向SiC_w晶须补强的CMAS玻璃陶瓷基复合材料。以意大利Modena大学化学系的Dr. Cristina Leonelli 提供的钙镁铝的硅酸盐（CMAS）玻璃陶瓷粉末为基体，SiC_w晶须经超声波分散以后，加入到已球磨好的CMAS粉末与有机添加剂的浆料中，搅拌约60分钟，得到SiC_w分散均匀的混合浆料。含有机添加剂仅为7%左右的浆料就可在较低的压力下(2.37kPa)挤压通过微孔($\Phi=250\mu\text{m}$)，获得SiC_w晶须分散均匀并高度取向的纤维状生坯。可以不待细丝干燥就拿去冷压，也可以将其干燥后用1%（重量百分比）的PVA水溶液浸湿剪断后，排列成所需形状，比如长方形，75MPa冷压成型，得到生坯(40mm×4mm×10mm)，相对密度为37%。再通过热压烧结可以成功地制备出高致密度的复合材料。复合材料的实际强度同单一取向短纤维补强复合材料的理论强度一致，其断裂功比基体材料有显著的提高。因此定向晶须补强达到了同时增加CMAS的强度和韧性的效果。

关键词 SiC_w晶须，CMAS玻璃陶瓷，微孔挤压，热压烧结

Fabrication of SiC-Whisker-Reinforced CMAS Glass-Ceramic Matrix Composites

ABSTRACT In this thesis, SiC_w reinforced ceramic composite with controlled whisker orientation is fabricated successfully by micro-hole extrusion technique. The mixture of PAN, DMF and CMAS is homogenized by ball-milling. SiC_w is immersed into DMF and then ultrasonically dispersed in a separate container. SiC_w is then filtered out and the cake is added into the powder slurry. Stirring using a general purpose mechanically stirrer is adequate to produce a homogeneous paste. The paste is kept undisturbed for deaeration and then wet-spun using a laboratory spinning apparatus. Continuous fiber containing whisker highly aligned along the fiber axis is easily extruded at a low extrusion pressure (2.37kPa) through a small orifice (250 μm). No spinneret blockage or whisker accumulation on the spinneret are found. The resultant filaments are arranged into the desired shapes and finally cold-pressed to give the green body. The green body is strong and the fiber arrangements are not disturbed. Hot-pressing at 900℃, 3MPa for 10 mins gives a nearly fully dense glass-ceramic composite. The oriented whisker in glass-ceramic matrix increased the strength and the fracture toughness (K_{IC})of the material remarkably.

KEY WORDS SiC_w whisker, CMAS glass-ceramic , micro-hole extrusion , hot-pressing

第一章 综 述

§ 1-1 引 言

随着高科技的发展,机械、电子、航空航天、能源等各个工业部门对材料的耐磨性、耐腐蚀和高温性能提出了越来越高的要求,在许多方面现有的金属材料、高分子材料已不能胜任。陶瓷材料具有优异的耐磨损、耐腐蚀和高温性能,但是由于陶瓷材料固有的脆性,限制了其实际应用范围。因此改善陶瓷材料的脆性,增大强度,提高其在实际应用中的可靠性成为其能否被广泛应用的关键。改善陶瓷材料脆性的方法主要有弥散增韧、相变增韧和纤维、晶须增韧。对于弥散增韧,如果采用脆性增韧相则效果有限,如果采用延性增韧相(如金属)则遇到高温氧化的问题;相变增韧目前也不能解决高温应用。80年代中期,高性能商品化的碳化硅晶须的问世,使晶须补强增韧陶瓷基复合材料得以迅速发展,这种陶瓷材料比普通陶瓷材料强度韧性都有较大提高,并且可以明显改善陶瓷材料的高温性能。晶须补强陶瓷基复合材料被认为是能解决高温应用的有效措施,目前该材料已商业化并应用于切削刀具、耐磨零件、宇航和军用器件等。晶须补强陶瓷基复合材料已引起各国学者的极大重视,成为高技术现代陶瓷的研究开发一个前沿领域^[1]。

§ 1-2 晶须补强增韧的机理和条件

§ 1-2-1 晶须补强增韧机理

本论文主要致力于研制晶须补强陶瓷基复合材料。以晶须为第二相的复合材料，补强主要着眼于晶须的强度和高弹性模量，外加的载荷应主要由晶须分担。使外加载荷有效转移的必要条件是：晶须必须均匀地分散在陶瓷基体中；基体和晶须之间的界面结合足够的强以保证载荷的转移以及基体的断裂延伸率大于晶须的断裂延伸率。围绕改善陶瓷材料的脆性和提高陶瓷材料的强度，近年来各国学者提出了各种增韧补强机理。制备了多种高性能陶瓷材料。下面就国内外近年来发展的几种增韧补强机制作个介绍^[1]。

(1) 拔出效应

拔出效应是指晶须在外界负载作用下从基质中拔出，因截面摩擦消耗外界负载能量而达到增韧的目的。增韧效果受晶须和截面滑动阻力的影响。晶须和基体界面必须有足够的结合力，以使外载能有效地传递给晶须，但结合力不能太大，以保持足够的拔出长度。

在晶须补强陶瓷基复合材料中，由于晶须的引入，在裂纹扩展的过程中可能引起的能量消耗的机理可以用图 1-1 (A) 给予示意。首先是晶须从基体中拔出。G. A. Cooper 推导了晶须从基体中拔出的功 (W_p) 为：

$$W_p = V_w \tau_z D^2 / 12R$$

式中 V_w 是晶须的体积分数， τ_z 是晶须与基体之间的剪切结合力。 D 是晶须上两个缺陷点之间的平均距离， R 是晶须的半径。从式(1)中可以看出，首先是提高晶须的含量 V_w ；其次是提高晶须与基体间的结合，但这不是绝对的，过大的 τ_z 会使晶须首先断裂，而使晶须的断口更为接近于主裂纹，晶须的拔出长度减小，意味着 D 的减小；第三是减小晶须的直径，即 R 减小。在同样的晶须体积分数，晶须的直径减小则意味着增加了晶须与基体之间的接触界面。因此，在实际的要求上，希望晶须趋于细小而强度高，而晶须和基体之间的结合则只要求适中为宜，以求取最大的晶须拔出效应。当然，从晶须对复合材料的增强的角度

来看,要求晶须能够承担更多的负荷,则希望晶须与基体之间有最大限度的结合。我们的着眼点是宁愿部分地牺牲晶须的增强作用,而充分地发挥它在限制材料主裂纹扩展的功能,而弥补无机非金属材料的脆性弱点。为了区别起见,我们称之为“补强”复合材料,而不是“增强”复合材料。

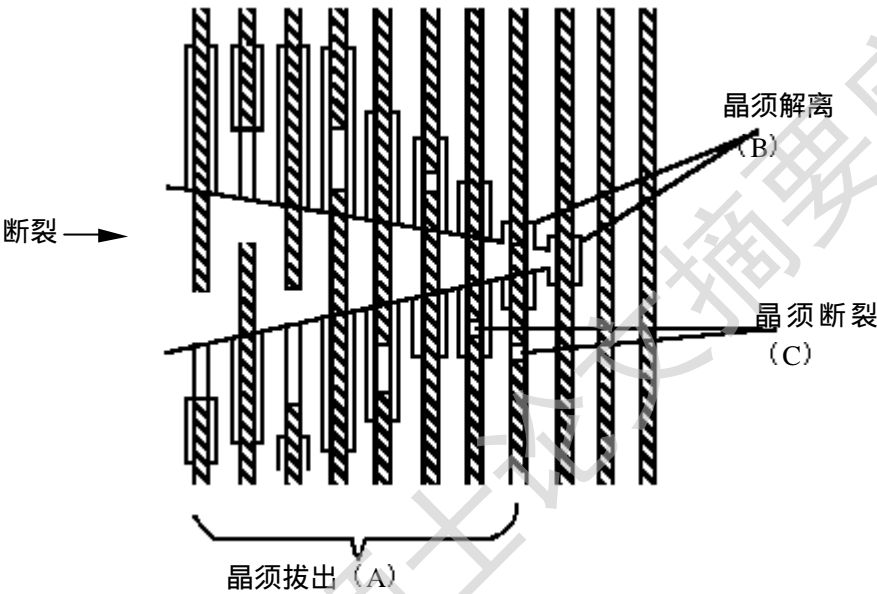


图 1-1 晶须补强增韧能量消耗机理示意图

(2) 界面解离

界面解离如图 1-1(B)可以起到分散裂纹尖端应力集中的作用,从而改变裂纹的走向以至终止裂纹的前进。其中最主要的因素是晶须与基体之间的结合程度。同样,它不宜大于晶须本身的强度,不然的话,将引起晶须的首先断裂。其次是晶须的直径,较细的晶须可以增大总的界面。最后 V_f 的增大当然也是有利的。总之,要增大晶须从基体中的拔出功和两者界面的解离功,在实用上的要求是一致的。图 1-2 为晶须解离示意图。在轴向应力 σ_p 作用下,基体裂纹往往会被晶须桥联 (bridging), 裂纹张开伴随界面上的相对滑动以及裂纹前缘引起解离。

$$\sigma_p$$

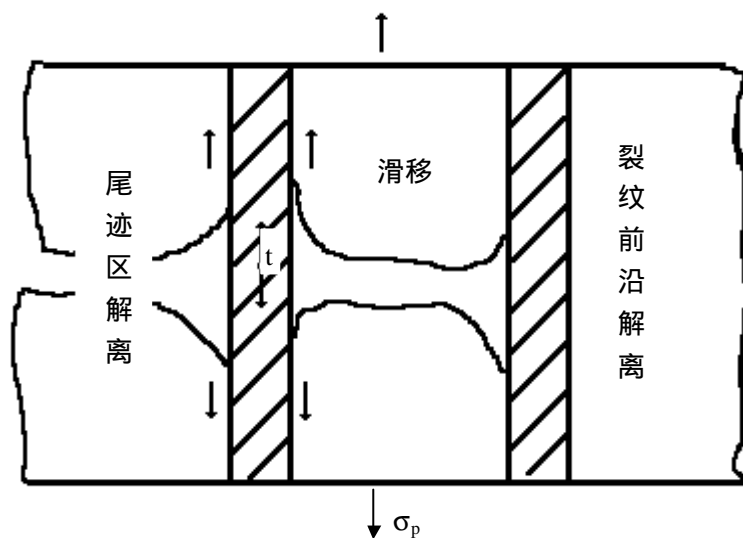


图 1-2 晶须解离示意图

(3) 裂纹偏转增韧补强

裂纹偏转增韧补强是考虑裂纹的非平面断裂效应的一种增韧机理。当裂纹尖端遇到弹性模量比基质大的第二相时，裂纹偏离原来前进的方向，沿两相界面或在基质内扩散。在基质内加入高弹性模量的晶须和颗粒均存在裂纹偏转增韧机制。这种非平面断裂比平面断裂有更大的断裂表面，因而吸收更多的能量，从而增韧作用。裂纹偏转增韧机制要求第二相具有比基质更大的弹性模量。这种增韧机制也是高温增韧的有效方法之一。

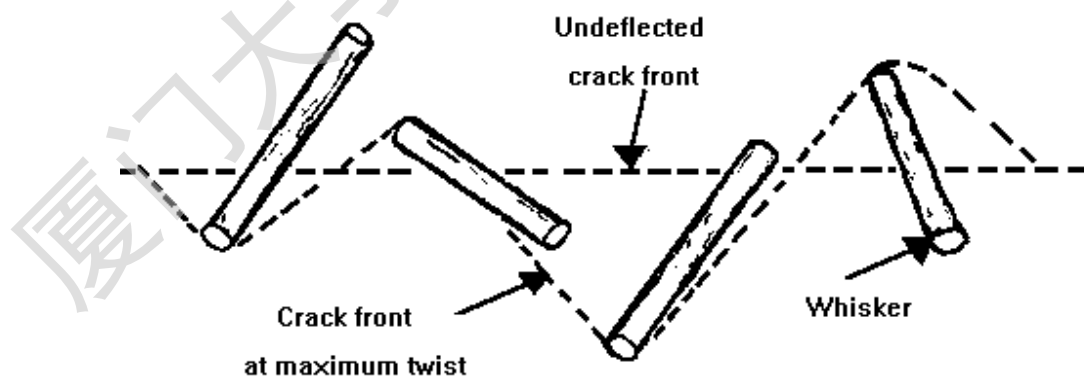


图 1-3. 裂纹偏转机理示意图

(晶须长径比越大，偏转扭曲程度越大)

(4) 桥联增韧补强

桥联增韧补强是指在基质断裂后，晶须承受外界载荷并在断开的裂纹面之间架桥。桥接的晶须对基质产生使裂纹闭合的力，消耗外界载荷所做的功，从而提高了材料的韧性。晶须桥联是高温增韧补强的重要机理。

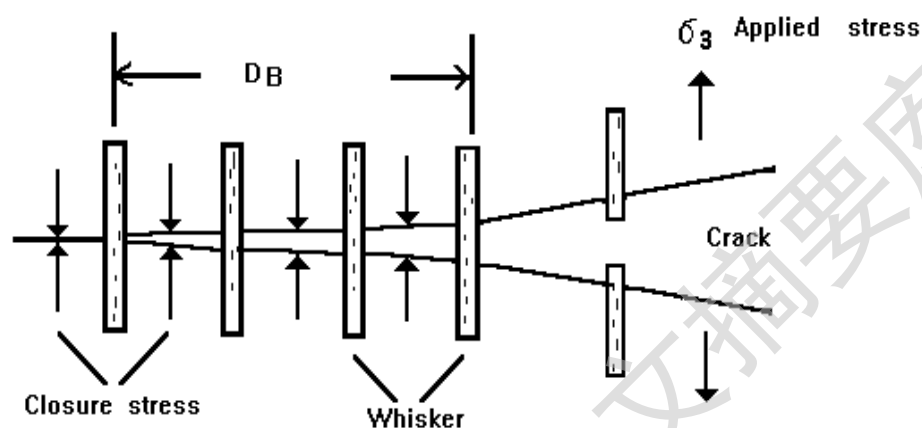


图 1-4. 裂纹桥联机理示意图

(5) 弥散增韧补强

弥散增韧补强主要是在陶瓷基质中加入高弹性模量的第二相粒子。高弹性模量颗粒在基质材料拉伸时阻止横向截面收缩，要达到和基体相同的横向收缩必须增加纵向拉应力，从而具有强化效果。增加外界拉应力就使材料消耗了更多的能量，因此也起增韧作用。颗粒弥散增韧与温度无关，因此可作为高温增韧机制。

(6) 微裂纹增韧补强

微裂纹增韧补强是较早提出的在多种材料中存在的一种增韧机理。它主要利用某些机制如 ZrO_2 相变产生的体积膨胀在基体中产生微裂纹或微裂纹区，当主裂纹进入微裂纹作用区后，分裂为一系列小裂纹，产生新的断裂表面，从而吸收裂纹扩展的能量。微裂纹增韧在增韧的同时伴随强度的降低，关键是控制微裂纹的尺寸不能超过材料允许的临界裂纹尺寸，否则将成为宏观裂纹，严重损害材料的强度。此外，微裂纹增韧机制适合于弹性模量比较低的基质。

(7) 应力诱导相变增韧补强

应力诱导相变增韧补强是利用应力诱导四方 ZrO_2 马氏体相变来改善陶瓷材料的韧性，这一机理的特点是补强的幅度大，一般可以提高基体的强度和韧性的 3~5 倍。目前已经制备了多种 ZrO_2 补强陶瓷材料，但它们的共同特点是增韧效果随温度的降低而急剧下降。

在陶瓷基体中加入第二相晶须后，一般会产生裂纹的偏转，裂纹前缘遇到晶须后发生扭折，即由平面扭曲成三维曲面，其长度也变长了，从而使韧性提高。另外，当裂纹尖端的应力场使界面结合变弱时，由于存在高强度的晶须与基体在界面的物理结合后产生晶须拔出现象；同时，接近裂纹尖端处上下面的裂纹靠晶须桥联，使裂纹尖端的应力集中显著降低，结果是使基体增韧。由上述可知，为提高陶瓷材料的强度和韧性，已经提出了上述增韧机制。应力诱导相变增韧同时具有微裂纹、桥联、裂纹偏转和拔出效应 4 种增韧效果，是目前研究最为活跃的增韧补强机制。

§ 1-2-2 晶须补强增韧条件^[2]

(1) 基体/晶须获得界面物理结合的条件

界面的物理相容性主要研究晶须与基体的弹性模量和热膨胀系数的匹配问题。

由于热胀失配，复合材料在高温烧结、冷却后将在界面产生应力，应力大小与晶须和基体的热膨胀系数之差 $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_w$ 成比例。当 $\Delta\alpha < 0$ 时，沿晶须轴向，基体受拉应力的作用，晶须受压应力的作用，沿晶须径向基体和晶须相互压缩。当 $\Delta\alpha > 0$ 时，沿晶须轴向，基体受压应力作用，晶须受拉应力作用，沿晶须径向晶须与基体相互拉伸。很显然在 $\Delta\alpha > 0$ 时，基体在没有外载作用下就存在残余压应力的作用，这对材料的增韧补强是有利的。也就是说当 $\alpha_m < \alpha_w$ 时，界面受残余张应力作用而趋于出现界面分离，无拔出增韧效果，晶须桥接效应是主要增韧机制。当 $\alpha_m > \alpha_w$ 时，界面受残余压应力作用，晶须拔出增韧和桥接增韧均能发挥作用，增韧效果是两者的叠加。由此也可见： $\alpha_m > \alpha_w$ 比 $\alpha_m < \alpha_w$ 时晶须的增韧补强效果要好。

按照混合物的分配规则，当复合材料的应变达到晶须或基体中比较小的那个应变值时，只有 $E_w > E_m$ 时，晶须才可分担整个复合材料中更多的负荷水平。因此，在所选的系统中，如果 $E_m > E_w$ 时，所得到的复合材料的强度是不大可能大于基体本身的原有强度。要求所选用的晶须具有较高的弹性模量是必然的。晶须就是因为具有很高的弹性模量，使之成为补强剂的优选材料。

(2) 基体/晶须界面间化学结合的控制

界面化学相容性是指在所需要的温度下，晶须与基体不发生化学反应，也包括晶须本身不致在该温度下引起性能的退化，否则晶须的增韧补强作用将会削弱，而且给材料带来缺陷使材料性能下降。晶须与基体界面是由晶须与基体的表面接触构成的，因此界面化学相容性主要研究二者的结合方式对材料性能的影响。当界面为物理结合时，主要应处理好弹性模量与热膨胀系数的匹配；当晶须与基体界面存在化学反应时，所形成的界面将是与基体和晶须都不同的新相，这种界面通常结合较强，而且形成的产物相如果和反应物的体积不同，将会产生残余应力，从而影响界面的剪切强度。此外，还要防止化学反应使晶须性能下降。

同时晶须与基体的界面结合力要适度。如果界面结合太牢固，虽然晶须可以承担外力的作用，但复合材料主要表现为脆性断裂，很难发生拔出效应。反之，如果界面结合太弱，则基体就不能将应力传递给晶须。因而，界面结合应保证晶须既能承担外加应力，又能在断裂过程中以拔出功的形式消耗能量。

综上所述，基体晶须获得力学界面结合的条件有二个：① $\alpha_m > \alpha_w$, α_m 和 α_w 分别表示基体 (m) 和晶须 (w) 的线膨胀系数^[11]；② 在获得致密的烧结温度范围内，基体/晶须的界面上无化学反应生成存在。

(3) 晶须尺寸的限制

即使在建立了界面结合之后，如果基体中发生的张应力过大则在基体/晶须界面的基体一侧产生微裂纹^[15]。从而减弱界面的物理结合，防止这种微裂纹产生的条件是晶须的直径应在临界直径以下，即 $R \leq R_c$ (R 为晶须的半径， R_c 为临界半径)，而

$$R_c = \beta K_{IC}^2 (1 + \nu^2) / E^2 (\Delta\alpha)^2 (\Delta T)^2$$

式中 β 为常数 (2~4); K_{IC} 为基体的断裂韧性;

$\Delta\alpha$ 为基体与晶须的线膨胀系数的差;

ΔT 为烧结温度和室温的温度差;

ν 为泊松比。

(4) 增韧机理的叠加效应

以高弹性模量晶须为第二相构成的陶瓷基复合材料,除了裂纹偏转和晶须拔出增韧之外,尚有相变增韧、微裂纹增韧以及塑性变形所引起的裂纹架桥增韧。裂纹架桥增韧的机制是当具有塑性变形能力的第二相存在时,裂纹即使通过这个第二相,由于第二相的塑性变形仍可联结在一起,使上下面裂纹桥联。本质上它和晶须拔出引起的增韧机制相同。

§ 1-3 晶须补强增韧陶瓷的现状

与长纤维补强增韧的陶瓷基复合材料相比,晶须补强增韧陶瓷基复合材料在制备工艺上比较方便,同时高品质的 SiC 晶须已进行工业生产。所以 SiC 晶须补强复合陶瓷已经有一部分作为工业制品使用。

(1) $\text{SiC}_w / \text{Al}_2\text{O}_3$ 因 SiC 和 Al_2O_3 两者线膨胀系数之差,残面的压缩应力作用于晶须的半径方向,从而使晶须在拔出时作用于界面上的剪切应力相当大。在晶须体积分数在 20 vol % 以下时,复合材料的断裂韧性与晶须的含量呈较好的线性关系,而且与晶须的径长比有关,能较好地用简单的晶须拔出模型解释其增韧机制^[3]。

(2) $\text{SiC}_w / \text{莫来石}$ 莫来石陶瓷具有低的热膨胀系数,低的热导和良好的高温蠕变性能,作为高温结构材料有广泛的应用前景。但是纯莫来石材料的室温抗弯强度和断裂韧性均较低。由于 SiC_w 与莫来石基体的热膨胀系数相接近而晶须的弹性模量大大高于莫来石基体,根据载荷转移补强的条件 $\text{SiC}_w / \text{莫来石}$ 有较好的补强作用。其强度随晶须含量的增加而增大,晶须含量在 20 vol % 时达到最大值,强度最大值为 435MPa,与纯莫来石陶瓷强度 246MPa 相比有了很大的提高。当 SiC_w 含量再增加强度反而下降,这是因为晶须含量增加,造成晶须在基体中均匀分散工艺上的困难,不均匀的显微结构,是性能下降的主要原因^[4]。

$\text{SiC}_w / \text{莫来石}$ 复合材料的断裂韧性随晶须含量的变化与强度随晶须含量变化类似,但 K_{IC} 在晶须含量为 30 vol % 时出现最大值,约为 $4.6\text{MPa m}^{1/2}$ 比纯莫来石 $2.9\text{MPa m}^{1/2}$ 增加 50% 以上。断面分析表明 $\text{SiC}_w / \text{莫来石}$ 复合材料的界面结合较强,由于 SiC_w 的加入,使裂纹在扩展过程中发生偏转并观察到晶须对扩展的裂纹发生桥联作用从而使复合材料的韧性也获得了改善。

(3) $\text{SiC}_w / \text{Y-TZP/莫来石}$ 复合材料 SiC 晶须和 Y-TZP(Y_2O_3 部分稳定的四方氧化锆)作为补强剂同时引入莫来石基体,当 Y-TZP 组分的含量固定为 20 vol % 时,此复合材料的强度和断裂韧性随加入的 SiC 晶须量的增加而显著增加的趋势,强度达 600MPa,断裂韧性 K_{IC} 达 $6.2\text{MPa m}^{1/2}$ 。这反映了 ZrO_2 的相变诱导了微裂纹增韧机制,说明晶须补强与微裂纹增韧的协同或叠加效应。此外,这种

复合材料的抗弯强度到 1000℃以上才开始下降, 分析表明, 在材料制备的冷却过程中已经有相当一部分四方相 ZrO_2 转变为单斜相, 也正是 ZrO_2 相变诱导了微裂纹形成。这种复合材料的优异的室温和高温性能反映了不同补强增韧机制的叠加效应。

(4) $\text{SiC}_w/\text{Si}_3\text{N}_4$ 此复合材料是利用 SiC 晶须的高弹性模量和耐热性, 改善 Si_3N_4 的高温断裂强度。其结果是 Si_3N_4 的室温强度降低而高温强度改善 (1300℃, 650MPa) 和辛伯尔模数大幅度提高 ($m=25$)。但因 $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} < \alpha_{\text{SiC}_w}$ 所以冷却至室温时在基体与晶须的界面处生成抗张应力以及内部缺陷, 需要进一步研究改进^[12]。

但所有这些复合材料中, 晶须的取向基本是随机的, 无法充分发挥晶须的优异性能。尤其对于单向受力或平面受力的元件更是如此。我们目前的工作目标是使晶须按元件的受力方向排列。将晶须定向不但能在需要的方向上发挥它们的增强效果, 而且能达到比较高的填充密度。

§ 1-4 工艺原理

§ 1-4-1 基体和晶须的选择^[5]

在选择基体和晶须材料来制造复合材料时，应考虑下列因素：

1. 基体对晶须应当浸润，以便减少在交界面上产生空隙的可能性；
2. 基体和晶须材料之间不应发生各种有害反应；
3. 为了使晶须能够承担更多的载荷，应选择高强度、高弹性模量的晶须，并使晶须的弹性模量大于基体；
4. 应选择热膨胀系数相匹配的晶须/基体系列，即晶须与基体的热膨胀系数应尽可能接近或者晶须稍大于基体。晶须和基体之间的热膨胀系数差别不应太大，否则在复合材料加热或冷却时会产生过大的热应力。热应力对复合材料的性质会有不利的影响，并可能引起最终成品的翘曲。

晶须，是指呈胡须状单晶体，主要有 C、SiC、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、AlN 等种类。晶须主要用作复合材料的增强剂，以增强金属、陶瓷、树脂及玻璃等。对于加入到陶瓷基复合材料内的晶须，要求具有耐高温、高强度、高弹性模量、化学稳定性好等性能。

目前使用比较多的是碳化硅晶须，其次是氮化硅晶须。

本论文使用的是 SiC_w 晶须和 CMAS 粉末。其热膨胀系数以及弹性模量上是匹配的。表 1-1 列出了 CMAS 与碳化硅晶须的一些性能。

表 1-1 CMAS 与碳化硅晶须的性能^[6]

Table 1-1 Properties of CMAS and SiC whisker

Material	Molten point($^{\circ}\text{C}$)	Density (g cm^{-3})	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}/\text{K}$)
CMAS	1250	2.93	47.39	18.8	7.2
SiC	2690*	3.21	211	492	4.7

* Sublimation temperature

§1-4-2 晶须的分散

如何使晶须均匀分散在基体中，是复合材料制造工艺的最重要的课题。晶须分散不均匀所产生的后果，一种可能是晶须的团聚，将严重地影响整体的烧结过程，形成气孔和大缺陷的聚集区域；另一种可能是大片区域不含晶须，起不到晶须补强增韧作用。

为了在晶须补强复合材料的一个方向上获得最大强度，晶须在该方向上应很好地排列成直线。晶须的这种排列方式导致了性能最大程度的各向异性。通常在晶须补强陶瓷基复合材料中，作为补强相的晶须他们往往不规则地分布于基体中，即使流延技术也只能取得有限的定向取向，增韧补强效果较低^[13]。所以说，晶须在基体中分散是让晶须达到增韧补强效果的第一步。其分散效果也直接影响到复合材料的力学性能，对材料强度的影响尤为突出，追求高强度指标的复合材料，晶须分散均匀与否是关键^[7]。晶须分散的方法一般是使用有一定黏度和极性的有机溶剂使晶须与基体分离，然后使用球磨或超声波分散等方法使晶须均匀地分散在基体中。但是基体与晶须一起球磨的方法会损坏晶须，从而降低增韧补强效果。因而既要考虑晶须分散均匀，又不能损坏晶须。

§1-4-3 微孔挤压技术

由于陶瓷的坚硬和脆性，带来了加工困难和昂贵。只有坯体具有正确的形状和精密的尺寸，才能使陶瓷制品不加工或少加工，无疑，陶瓷材料的成型比起其

它易加工材料来说，显得很重要。陶瓷成型的实质是使粉末坯料在外力作用下，克服粉末颗粒间的阻力（吸引力、摩擦力.....）和颗粒于模壁间的摩擦力，使颗粒移动和配位排列堆积成致密的集聚体过程。此集聚体俗称坯体（Green Body）^[17]。

为获得成型好的坯体，要求：①坯料系统中最小的内摩擦力，具有良好的流动（流变）性能；②原料颗粒有最佳的级配，分布和分散；③外加荷系统要可控，以保证坯体密度和较高的强度^[2]。

依据物理化学原理，按不同原料表面特性和成型方法，选用相应的添加剂，如表面活性剂、粘结剂、增塑剂、分散剂、稀释剂等，提高和改善原料性能。亦可根据颗粒电动力学原理，变换 PH 值，提高 ξ 电位，增加颗粒表面的双电层厚度，降低粘度，提高流动性，减小坯料摩擦力。

成型工艺通常按加载方式分为：

模压（干压）、挤压、滚压、流延、注射、浇注、压注、压滤、冷等静压和热等静压等。若成型按原料体系内摩擦力大小分类则有干粉、半塑性、塑性、粘性液体和悬浮体等。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库